

## 8.6 自然的原因による重金属汚染の対策技術の開発（2）

研究予算：運営費交付金（一般勘定）

研究期間：平 18～平 22

担当チーム：防災地質チーム

研究担当者：伊東佳彦、阿南修司、岡崎健治、  
田本修一

### 【要旨】

建設工事において遭遇する自然的原因による重金属に対しては、平成 15 年 9 月に刊行された「建設工事で遭遇する地盤汚染対応マニュアル(暫定版)」<sup>1)</sup>に準拠して評価・対策が実施されている。しかし、同マニュアルは平成 15 年 2 月に施行された土壌汚染対策法に準拠しており、同法は本来、自然的原因による岩石ズリ中の有害重金属は対象外としており、より合理的な評価・対策法が求められている。特に北海道では近年、建設工事において有害重金属や酸性水の流出が発生する事例が確認されており、施工上あるいは事業費上の課題となっている。

本研究ではこのようなことを背景に、合理的な重金属の評価・対策法の技術開発を目的として、汚染リスクの高い地質環境の調査法の提案、汚染リスクの簡易判定手法の開発、および自然的原因による重金属を含む岩石ズリの対策・処理方法の構築などの調査研究を、平成 18 年度から 22 年の 5 年にわたり行うものである。平成 21 年度は、汚染リスクの簡易判定手法開発の一環として、携帯型蛍光 X 線分析装置を用いた試料分析の検討を行った。また、対策・処理方法の提案の一環として、合理的な対策の設計を行うための溶出源評価の基礎的検討を行った。これらの検討結果について報告する。

キーワード：掘削ずり、重金属、携帯型蛍光 X 線分析装置、溶出源評価

### 1. はじめに

平成 21 年 4 月に土壌汚染対策法の一部を改正する法律が公布された。従来法では対象外とされていた「自然的原因により有害物質が含まれる土壌」について、改正法では対象になるとされている。建設工事において遭遇する重金属は、平成 15 年 9 月に刊行された「建設工事で遭遇する地盤汚染対応マニュアル（暫定版）」<sup>1)</sup>に準拠して評価・対策が実施されてきた。平成 22 年 4 月からの改正法の施行とともに自然的原因による重金属汚染の合理的な評価・対策法の開発が求められている。

### 2. 検討方法

#### 2. 1 汚染リスクの簡易判定手法の開発

##### 2.1.1 携帯型蛍光 X 線分析装置を用いた試料分析

本検討では、北海道日本海沿岸における 2 つのトンネル地山（以下、A 地区、B 地区）を対象として実施した。いずれの地区においても熱水変質を受けた新第三紀の火山岩類（An：安山岩、Da：石英安山岩、Hy：ハイアロクラスタイト、Lp：火山礫凝灰岩、Tb：凝灰

角礫岩）が分布している。

試料分析では、トンネル地質調査時のボーリングコアの観察を行い、熱水変質の状況を区分した。また、その区分に応じた試料について、重金属類（ここではヒ素）の含有量試験（環告 19 号）と溶出試験（環告 18 号）を行った。あわせて全岩化学分析として ICP 質量分析（Inductively coupled plasma - Mass Spectrometry：以下 ICP-MS）により含有量を測定するとともに、計測が簡易で迅速（1 試料当たりの計測時間が約 2 分）な携帯型蛍光 X 線分析装置（米国 Innov-X System 社製：以下、P-XRF（Portable X-Ray Fluorescence analysis））を使用して重金属類の含有量を測定した。

以上の結果をもとに相互の関係を整理するとともに、コア観察（肉眼判定）で変質状況を区分して P-XRF を用いて評価する方法が、ヒ素の含有または溶出の傾向を概略的に判断できる方法として活用が可能かどうか検討した。

#### 2. 2 対策・処理方法の提案

##### 2.2.1 溶出源評価の基礎的検討

本検討では、岩石ずりからの合理的な重金属類溶出源評価法の構築を目的に、堆積岩中の重金属類の溶出特性について、存在形態と風化の影響を検討するため、北海道内のトンネル建設現場で採取された試料を用いて含有量試験、連続溶出試験及び分画抽出試験を行い、重金属類存在形態の変化と連続溶出試験による重金属類の溶出特性について検討した。

### (1) 試料

試料は、北海道内のトンネル建設の事前調査ボーリングコアから採取した泥岩である。試料採取にあたっては、岩種が均質で熱水変質を受けていないこと、同一のボーリング孔で風化部・未風化部が出現することに留意して、褐色化が認められない未風化部とコア全体に褐色化が進行し、軟質化している中風化部を各試験用試料とした。X線粉末回折結果より中風化試料では未風化試料よりもスメクタイトが多く確認された。

### (2) 含有量試験及び連続溶出試験

各試料中の重金属類含有量を把握するため、底質調査法及び環境省告示第19号による含有量試験を行った。また、経時的な重金属類溶出を把握するため、連続溶出試験を行った。連続溶出試験方法は、環境省告示第18号試験に準じて検液を作成し、回収した上澄み液と同量の純水を残渣に添加し、これを所定回数繰り返し返すものである。含有量試験及び連続溶出試験の各検液の分析は、ICP-MSを用いた。

### (3) 分画抽出試験

分画抽出試験は、岩石中に含まれている重金属類の存在形態が風化の影響によりどのように変化するのかを把握するために行った。抽出試験は、吸着態、炭酸塩態、鉄・マンガン酸化物態、有機態及び難溶性鉱物態の5形態の抽出処理を行った<sup>2)</sup>。各抽出処理段階の形態を表-1に示す。抽出後の検液の分析はICP-MSを用いた。

表-1 各抽出段階における化学状態<sup>3)</sup>

形態	記載
吸着態(イオン交換態)	イオン交換で溶出してくる状態で、最も水に溶けやすい形態。
炭酸塩態	吸着態よりも強く結びついた状態で、イオンとして存在しているが吸着態よりも溶出しにくい形態。
鉄・マンガン酸化物態	非晶質の鉄酸化物に含まれているような状態で、表流水や雨水のような酸素がある状態ではあまり溶出しにくい形態。
有機態	腐植有機物とキレート化合物を形成している状態で、化学的に安定しており鉄・マンガン酸化物態よりも溶出しにくい形態。
難溶性鉱物態	一番溶出しにくい状態であり、様々なものが考えられるが、例えば黄鉄鉱などの硫化鉱物の結晶中に取り込まれており、高濃度の酸等で酸化分解しないと溶出しにくい形態。

## 3. 検討結果

### 3.1 汚染リスクの簡易判定手法の開発

#### 3.1.1 携帯型蛍光X線分析装置を用いた試料分析

##### (1) コア観察による変質状況の区分

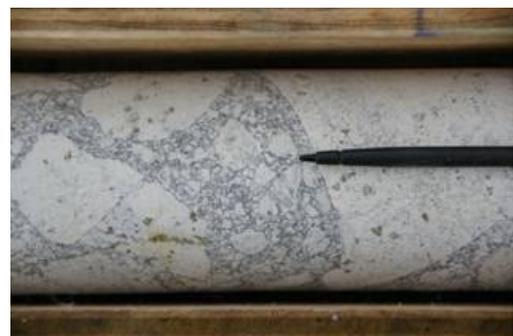
本調査では、地質調査ボーリングのコア観察を行い、肉眼判定により変質状況を5つに区分した(NM:非変質火山岩、P:変朽安山岩化(緑色変質)、C:粘土化、SC:珪化+粘土化、S:珪化)。その一覧を表-2に示す。また、写真-1には、変朽安山岩化と珪化変質したコアの代表例を示す。なお、熱水変質の状況が重複する場合、例えば「変朽安山岩化+粘土化」であれば「PC」というような記号を付して整理した。

表-2 コア観察による変質区分<sup>4)</sup>

略号	記載事項
NM (Non-Metavolcanic rock) 非変質火山岩	変質が認められない(または変質が少ない)岩石類。
P (Propylitization) 変朽安山岩化(緑色変質)	全体もしくは一部が緑灰色～淡緑色を示す岩石類。
C (Clay or Argillization) 粘土化	灰白色～淡(緑)灰色を示し、岩石が軟質化しており指圧で容易につぶすことのできる岩石類。ここで示す「粘土化」とは、「岩石の形態・組織を保ったまま、造岩鉱物の多くが粘土鉱物に置き換わった状態」を意味している。
SC (Silicification and Clay) 珪化+粘土化	灰白色～淡灰色を示し、全体に脆いが岩片は指圧で容易につぶせない岩石類。また、珪化と粘土化の中間的な様相を示し、ハンマーによる打撃では鈍い音を発する。
S (Silicification) 珪化	灰白色を示し、原岩の組織がほとんど残存しない岩石類。また、ハンマーの打撃では金属音を発する。



a) 変朽安山岩化(緑色変質)



b) 珪化

写真-1 コア観察により区分した変質状況<sup>4)</sup>

表-3 変質状況の区分と試験結果<sup>4)</sup>

地区	番号	原岩	変質状況 の区分	含有量 (環告19)	溶出量 (環告18)	ICP-MS
				mg/kg	mg/L	ppm
A	1	Hy	C	11	<0.005	32.1
	2	Hy	C	27	<0.005	15.5
	3	Hy	C	13	0.007	16.6
	4	Tb	C	8	0.007	16.8
	5	Tb	S	1	<0.005	9.3
	6	Tb	S	3	0.031	12.6
	7	Hy	C	4	<0.005	5.8
	8	Lp	C	-	<0.005	6.6
	9	Tb	C	-	<0.005	4.8
	10	Lp	SC	-	0.001	21.1
	11	Lp	SC	-	<0.005	4.3
	12	Hy	C	-	0.003	1.5
	13	Hy	C	-	<0.005	34.3
	14	Hy	C	-	<0.005	32.2
	15	Hy	SC	-	<0.005	40.3
	16	Hy	C	-	<0.005	3.7
	17	Hy	C	-	<0.005	10.9
B	18	An	PS	3	<0.005	92.5
	19	Hy	S	6	<0.005	34.4
	20	Lp	PSC	<1	<0.005	0.8
	21	Da	NM	<1	<0.005	0.8
	22	Tb	SC	1	<0.005	3.2
	23	Tb	SC	2	<0.005	>250
	24	Tb	SC	17	0.008	>250

(2) 簡易的な測定によるヒ素の含有量

表-3 に変質状況の区分と試験結果を示す。試験数は A 地区 17 件、B 地区 7 件である。A 地区の原岩は、Hy、Lp および Tb であり、B 地区では A 地区の原岩に An と Da が加わる。

図-1、2 に P-XRF で測定した A、B 両地区の試料の含有量を変質状況別、岩種別に示す。変質状況別には C、SC、S (粘土化~珪化) に区分される試料でヒ素の含有量が高い傾向がみられる。

岩種別には、Tb で他の岩種よりもヒ素の含有量がやや高く測定されている。また An にみられる鉍脈部では、さらに高い値として測定されており、鉍脈を含む掘削ズリは、より適切な処分が必要といえる。

以上のことから火山岩では、鉍脈部や珪化部は、ヒ素の含有量がより高く検出されるといえる。また P-XRF では重金属類の濃集の違い (例えば、An と An (鉍脈) の違い) を捕らえていることも確認した。

図-3 に同一試料について ICP-MS と P-XRF で測定した結果を示す。両者の相関係数は 0.74 (R<sup>2</sup>=0.54) と比較的高い値を示す。

図-4 に公定法の含有量試験結果と P-XRF、ICP-MS による含有量との関係を示す。公定法の含有量が 10mg/kg 以上の場合、各測定値は比較的良く対応している。一方、公定法の含有量が 10mg/kg 未満の場合、各測定値は高い値 (評価として安全側) で検出される傾向にあり、実際の測定値を評価する範囲では問題ないといえる。

以上のことから P-XRF を使用することで、ヒ素については比較的精度の良いデータを簡易かつ迅速に多数測定できるといえる。ただし、本検討に用いた P-XRF では、測定データを解析的に処理して含有量を算出しているため、検量線法やより高出力な XRF を用いることでより精度の高いデータを得ることができる。

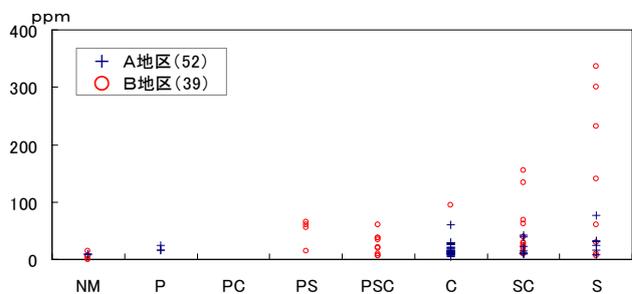


図-1 変質状況の区分とヒ素含有量 (P-XRF)<sup>4)</sup>

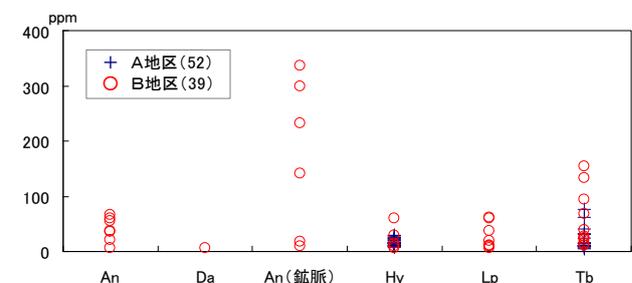


図-2 岩種別のヒ素含有量 (P-XRF)<sup>4)</sup>

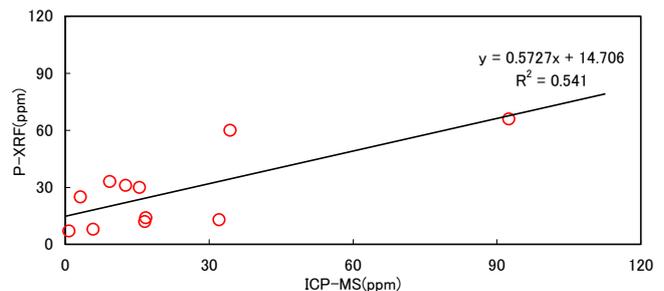


図-3 同一試料に対するヒ素含有量の関係<sup>4)</sup>

## 8.6 自然的原因による重金属汚染の 対策技術の開発（2）

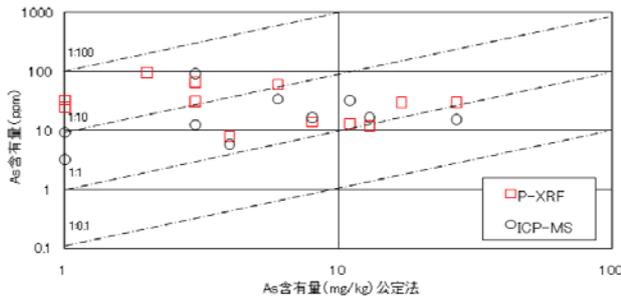


図-4 P-XRF、ICP-MS、公定法による  
ヒ素含有量の比較<sup>4)</sup>

表-4 含有量試験結果<sup>3)</sup>

分析項目	単位	底質調査法		環境省告示第19号	
		中風化部	未風化部	中風化部	未風化部
カドミウム	mg/kg	0.03	0.04	<0.5	<0.5
鉛	mg/kg	19.3	21.3	<10	<10
ヒ素	mg/kg	6.2	6.3	0.6	1.8
セレン	mg/kg	<0.1	0.5	<0.5	<0.5
フッ素	mg/kg	159	125	85	60
ホウ素	mg/kg	86.2	66.5	<40	<40
含水率	%	3.7	2.9	-	-
強熱減量	%	3.1	2.4	-	-
鉄	%	3.30	3.06	-	-
カルシウム	%	0.375	0.599	0.363	0.535
総硫黄	%	<0.005	0.165	0.014	0.017

※-:未実施

### 3. 2 対策・処理方法の提案

#### 3.2.1 溶出源評価の基礎的検討

##### (1) 含有量試験及び連続溶出試験

底質調査法及び環境省告示第19号による含有量試験結果を表-4に示す。底質調査法による含有量試験結果では泥岩の未風化部と中風化部を比較すると、総硫黄、カルシウム、セレンが中風化部で少なく、フッ素、ホウ素は中風化部で多い。ヒ素、カドミウム、鉛、鉄には大きな差が生じていない。環境省告示第19号による含有量試験結果ではカドミウム、鉛、セレンおよびホウ素は検出限界値以下を示す。ヒ素は、未風化部で1.8mg/kg、中風化部では0.6mg/kgであり1/3に低下している。カルシウムおよび総硫黄は、中風化部で少ない。

連続溶出試験では、ヒ素とセレンが検出された。これらとpHの変化を図-5に示す。両者とも溶出回数の増加に伴い溶出量が低下する傾向が見られる。ヒ素はアルカリ性で溶出しやすいため、pHの低下に伴い溶出量が低下していると考えられる。

##### (2) 分画抽出試験

ヒ素、セレンの分画抽出試験結果を図-6に示す。ヒ

素は、未風化部と中風化部で合計の含有量に差がない。未風化部では難溶性鉱物態が42.2%で最も高く、続いて鉄マンガン態が21.1%、吸着態が20%、有機態が14.5%を示し、炭酸塩態が2.2%である。中風化部では、未風化部と比較して難溶性鉱物態が減少し有機態が増加した。また、吸着態と鉄マンガン態の減少も認められる。

セレンの各形態の占める割合は、未風化部では吸着態が33.4%と最も高く、続いて有機態と難溶性鉱物態が22.2%、炭酸塩態と鉄マンガン態が11.1%である。中風化部では全て検出限界値以下となり、風化によるセレンの形態変化は不明である。

### (3) 考察

各試験結果から堆積岩（泥岩）の重金属類溶出特性について風化の影響を考察する。以下に連続溶出試験

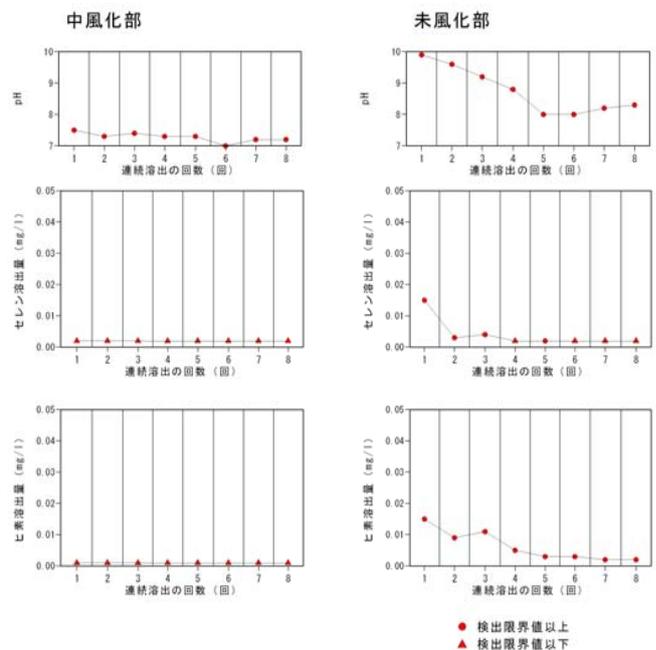


図-5 連続溶出試験結果<sup>3)</sup>

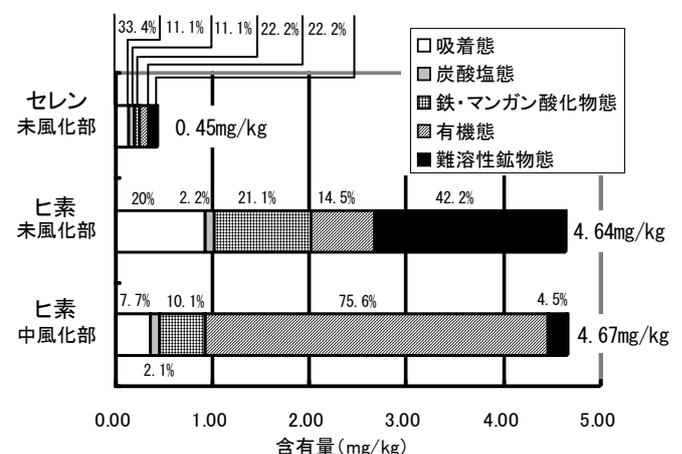


図-6 分画抽出試験結果<sup>3)</sup>

で検出されたヒ素、セレンについて考察する。

#### ①ヒ素

表-4 に示すとおり風化の程度の違いによって底質調査法による含有量に有意な差はないことがわかる。しかし、図-6 に示す分画抽出試験の結果からも明らかのように、中風化部と未風化部を比較すると、風化によって難溶性鉱物態、吸着態、鉄マンガン態が減少し、有機態が増加する。この結果から、風化によってヒ素の全含有量は変化しないものの、形態が異なることによってヒ素溶出量が変化するものと考えられる。表-4 に示される環境省告示第 19 号による含有量試験での 1 規定塩酸に可溶な量が低下していることも、ヒ素の形態の変化で溶出特性が変化することを支持する。ただし、連続溶出試験結果より、pH は未風化部でアルカリ性であるが風化部では中性域に低下していることから、ヒ素溶出量の低下は pH の影響も受けている可能性がある。

#### ②セレン

セレンは、表-4 より底質調査法による含有量試験結果から風化によって低下する点と、図-6 に示す分画抽出試験結果から風化によって吸着態、炭酸塩態、鉄マンガン態、有機態、難溶性鉱物態の含有量が全て低下して検出下限値以下となることから、ヒ素と比較してセレンは風化による溶脱を受けやすい特性であることがわかる。

### 4. まとめと今後の課題

本研究では、汚染リスクの簡易判定手法開発の一環として実施した携帯型蛍光 X 線分析装置を用いた試料分析の検討、及び対策・処理方法の提案の一環として実施した溶出源評価の基礎的検討を行った結果、以下のことが明らかとなった。

#### 4. 1 携帯型蛍光 X 線分析装置を用いた試料分析

地質調査ボーリングのコア観察を行い、岩石の色調や硬軟から試料の変質状況を区分した。P-XRF でのヒ素の含有量は、ICP-MS の含有量と比較的良好な相関が得られるとともに、珪化～粘土化と区分した試料で高い値を示した。また、公定法によるヒ素の含有量が 10mg/kg 以上の場合、ICP-MS および P-XRF による含有量は比較的良好に対応する。一方、公定法の含有量が 10mg/kg 未満の場合、両方法による含有量は高い値（評価として安全側）で検出される傾向が認められた。

以上の結果から、コア観察（肉眼観察）により岩石の色調や硬軟から変質状況を区分する方法は、ヒ素の含有や溶出の傾向を概略的に把握する方法として活用

が可能である。さらに、P-XRF 分析結果を付加することでより効果的な判断が可能である。

今後は、試料採取～評価までの一貫した方法を取りまとめてマニュアルに反映していく予定である。

### 4. 2 溶出源評価の基礎的検討

岩石ざりからの合理的な重金属類溶出源評価法の構築を目的に、堆積岩中の重金属類の溶出特性について検討した結果、本試験に用いた試料のヒ素の溶出特性は、風化を受けると存在形態が変化することで溶出量が変化するが、セレンの溶出特性はヒ素よりも溶出しやすいため溶脱が早く進み、溶出しやすくなると考えられる。

今後は、データの蓄積や堆積岩の重金属類溶出源評価のための溶出総量について考察していく予定である。

### 参考文献

- 1) (独) 土木研究所：建設工事で遭遇する地盤汚染対応マニュアル（暫定版）、土木研究所資料第 3903 号 2003.7.
- 2) 丸茂克美他：日本各地の土壤中の重金属含有量と鉛同位体組成、資源地質、Vol.53(2)、pp.125-146、2003.
- 3) 田本修一、伊東佳彦、阿南修司、岡崎健治：岩石の有害物質溶出に関する考察（その 6）、日本応用地質学会平成 21 年度研究発表会講演集、pp.147-148、2009.10.
- 4) 岡崎健治、伊東佳彦、田本修一：ボーリングのコア観察による変質区分とヒ素の含有量と溶出量の関係、第 15 回地下水・土壤汚染とその防止対策に関する研究集会講演集、pp.176-179、2009.6.
- 5) 吉村尚久、赤井純治：土壌及び堆積物中のヒ素の挙動と地下水汚染—総説—、地球科学、Vol.57、pp.137-156、2003.

## DEVELOPMENT OF COUNTERMEASURES FOR HEAVY METAL POLLUTION BY NATURAL CAUSES (2)

**Abstract** : When we encounter rock including natural heavy metals in construction, its estimation and countermeasure is performed based on “Provisional manual for dealing with ground contamination by heavy metal encountered in construction”, published in September 2003. As the manual was edited in accordance with the Soil Contamination Countermeasures Law enforced in February 2003, which is enforced originally for soil contamination not for rock contamination by natural heavy metals, more suitable standard for estimation and countermeasure for natural heavy metals in rock is required. Recently, in Hokkaido, occurrences of natural heavy metals or acid water from rock are considerably reported in construction sites, and occurrences of them become the problem from the viewpoint of public cost and environmental pollution.

The study aims to develop a suitable standard for estimation and countermeasure for natural heavy metals in rock. Then, proposal of researching methods of area or zone with high concentration of heavy metals, development of simple estimation methods of contamination risk, and suitable countermeasure for natural heavy metals are carried out. In 2009, development of analysis method with portable energy dispersive X-ray spectrometer was carried out as a part of development of simple estimation methods of contamination risk. Also, the investigation concerning the suitable evaluation for polluter was carried out as a part of development of suitable countermeasure for natural heavy metals.

**Key words** : rock muck, heavy metal contamination, portable X-Ray fluorescence analysis, evaluation for polluter